

PCT

WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales Büro



INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation 6 : D21H 21/16, 17/72 // 17:17, 17:29	A1	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 96/31650 (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 10. Oktober 1996 (10.10.96)
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP96/01315 (22) Internationales Anmeldedatum: 26. März 1996 (26.03.96) (30) Prioritätsdaten: 195.12.399.9. 3. April 1995 (03.04.95) DE (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): BASF AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; D-67056 Ludwigshafen (DE). (72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): ETTL, Roland [DE/DE]; Fritz-Haber-Strasse 3b, D-67454 Haßloch (DE). LORENCAK, Primoz [SI/DE]; Berner Weg 32, D-67069 Ludwigshafen (DE). REUTHER, Wolfgang [DE/DE]; Am Pferchelhang 1, D-69118 Heidelberg (DE). BONN, Johann [DE/DE]; Haardtstrasse 12, D-67258 Heßheim (DE). DE CLERCQ, Arnold [BE/DE]; Mühlstrasse 3, D-67246 Dirmstein (DE). (74) Gemeinsamer Vertreter: BASF AKTIENGESELLSCHAFT; D-67056 Ludwigshafen (DE).		(81) Bestimmungsstaaten: JP, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE). Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht.</i>
(54) Title: PAPER SIZING AGENT MIXTURES (54) Bezeichnung: PAPIERLEIMUNGSMITTELMISCHUNGEN (57) Abstract <p>Paper sizing agent mixtures of: (A) finely divided aqueous dispersions of C₁₄ to C₂₂ alkyl diketenes obtainable by dispersing the alkyl diketenes in water in the presence of cationic starch with an amylopectin content of at least 95 wt.%, and (B) finely divided aqueous polymer dispersions forming a paper sizing agent, process for producing the paper sizing agent mixtures by mixing the components (A) and (B) and the use of the paper sizing agent mixtures as mass and surface sizing agents for paper, pasteboard and cardboard.</p> (57) Zusammenfassung <p>Papierleimungsmittelmischungen aus (A) feinteiligen, wäßrigen Dispersionen von C₁₄- bis C₂₂-Alkyldiketenen, die durch Dispergieren der Alkyldiketene in Wasser in Gegenwart von kationischer Stärke mit einem Amylopektingehalt von mindestens 95 Gew.-% erhältlich sind, und (B) feinteiligen, wäßrigen Polymerdispersionen, die ein Leimungsmittel für Papier sind, Verfahren zur Herstellung der Papierleimungsmittelmischungen durch Mischen der Komponenten (A) und (B) sowie die Verwendung der Papierleimungsmittelmischungen als Masse- und Oberflächenleimungsmittel für Papier, Pappe und Karton.</p>		

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AM	Armenien	GB	Vereinigtes Königreich	MX	Mexiko
AT	Österreich	GE	Georgien	NE	Niger
AU	Australien	GN	Guinea	NL	Niederlande
BB	Barbados	GR	Griechenland	NO	Norwegen
BE	Belgien	HU	Ungarn	NZ	Neuseeland
BF	Burkina Faso	IE	Irland	PL	Polen
BG	Bulgarien	IT	Italien	PT	Portugal
BJ	Benin	JP	Japan	RO	Rumänien
BR	Brasilien	KE	Kenya	RU	Russische Föderation
BY	Belarus	KG	Kirgisistan	SD	Sudan
CA	Kanada	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	SE	Schweden
CF	Zentrale Afrikanische Republik	KR	Republik Korea	SG	Singapur
CG	Kongo	KZ	Kasachstan	SI	Slowenien
CH	Schweiz	LI	Liechtenstein	SK	Slowakei
CI	Côte d'Ivoire	LK	Sri Lanka	SN	Senegal
CM	Kamerun	LR	Liberia	SZ	Swasiland
CN	China	LK	Litauen	TD	Tschad
CS	Tschechoslowakei	LU	Luxemburg	TG	Togo
CZ	Tschechische Republik	LV	Lettland	TJ	Tadschikistan
DE	Deutschland	MC	Monaco	TT	Trinidad und Tobago
DK	Dänemark	MD	Republik Moldau	UA	Ukraine
EE	Estland	MG	Madagaskar	UG	Uganda
ES	Spanien	ML	Mali	US	Vereinigte Staaten von Amerika
FI	Finnland	MN	Mongolei	UZ	Usbekistan
FR	Frankreich	MR	Mauretanien	VN	Vietnam
GA	Gabon	MW	Malawi		

Papierleimungsmittelmischungen

Beschreibung

5

Die Erfindung betrifft Papierleimungsmittelmischungen aus

(A) feinteiligen, wäßrigen Dispersionen von C₁₄- bis C₂₂-Alkyldiketenen, die durch Dispergieren der Alkyldiketene in Wasser
10 in Gegenwart von kationischer Stärke erhältlich sind und

(B) Polymerdispersionen, die ein Leimungsmittel für Papier sind,

Verfahren zur Herstellung der genannten Papierleimungsmittel-
15 mischungen durch Mischen der Komponenten (A) und (B) oder durch Emulgieren von C₁₄- bis C₂₂-Alkyldiketenen in einer Mischung aus wäßrigen Suspensionen von kationischen Stärken und feinteiligen, wäßrigen Polymerdispersionen, die ein Leimungsmittel für Papier sind, bei Temperaturen von mindestens 70°C und Verwendung der Pa-
20 pierleimungsmittelmischungen als Masse- und Oberflächenleimungsmittel für Papier, Pappe und Karton.

Die oben angegebenen Papierleimungsmittelmischungen sowie ihre Herstellung und Verwendung sind aus der WO-A 94/05855 bekannt.

25

Die unter (A) und (B) angegebenen wäßrigen Dispersionen gehören zum Stand der Technik. So sind beispielsweise aus der US-A-3 130 118 wäßrige Alkyldiketen-Dispersionen bekannt, die durch Dispergieren der Alkyldiketene in Wasser in Gegenwart von
30 kationischer Stärke erhältlich sind. Fettalkyldiketen-Dispersionen, die in Gegenwart von kationischen Kondensaten und gegebenenfalls kationischer Stärke hergestellt werden, sind beispielsweise aus der DE-A-30 00 502 und der DE-A-33 16 179 bekannt. Aus der EP-B-0 437 764 sind stabilisierte wäßrige Alkyldi-
35 keten-Dispersionen bekannt, die bis zu 40 Gew.-% Alkyldiketen dispergiert enthalten können und die als Stabilisator neben kationischer Stärke langkettige Fettsäureester und/oder Urethane enthalten.

40 Wäßrige Polymerdispersionen, die ein Leimungsmittel für Papier sind, werden beispielsweise in folgenden Literaturstellen beschrieben: JP-A-58/115 196, EP-B-0 257 412, EP-B-0 267 770, EP-B-0 051 144, EP-A-0 058 313 und EP-A-0 150 003. Diese Literaturstellen werden in der obengenannten WO-A-94/05855 refe-
45 riert.

Aus der DE-A-3 235 529 sind Papierleimungsmittelmischungen bekannt, die aus Emulsionen von C₁₄- bis C₂₀-Alkyldiketen und feinteiligen, stickstoffhaltigen Monomere einpolymerisiert enthaltenden Polymerdispersionen bestehen, die aus der obengenannten
5 EP-B-0 051 144 bekannt sind. Diese Leimungsmittelmischungen werden durch Vereinigen einer Fettalkyldiketen-Emulsion mit einer wäßrigen, feinteiligen Polymerdispersion hergestellt oder erst im Papierstoff vor der Blattbildung dadurch gebildet, daß man das emulgierte Fettalkyldiketen und die feinteilige wäßrige Disper-
10 sion gleichzeitig zum Papierstoff zugibt und das System gut durchmischt. Mischungen, die lediglich durch Einrühren von kationischen feinteiligen wäßrigen Polymerdispersionen in Fettalkyldiketen-Dispersionen erhältlich sind, sind nicht ausreichend lagerstabil.

15 Aus der EP-B-0 353 212 sind Leimungsmittel in Form von wäßrigen Emulsionen bekannt, die ein hydrophobes cellulose-reaktives Leimungsmittel, z.B. Fettalkyldiketen, und eine kationische Stärke mit einem Amylopektingehalt von mindestens 85 % und einem Katio-
20 nisierungsgrad (D.S.) von 0,045 bis 0,40 enthalten. Der Anteil an Amylopektin in der kationischen Stärke beträgt vorzugsweise 98 bis 100 %. Bevorzugt eingesetzte Stärke ist Wachsmaisstärke.

Aus der EP-B-0 369 328 sind wäßrige Alkyldiketen-Dispersionen be-
25 kannt, die bis zu 30 Gew.-% Ketendimer enthalten. Weitere essentielle Bestandteile dieser Alkyldiketen-Dispersionen sind kationische Stärke, bevorzugt kationische Wachsmaisstärken, Aluminiumsulfat, Carbonsäuren mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen, und Sulfonate, wie Ligninsulfonsäure oder Kondensationsprodukte von
30 Formaldehyd und Naphthalinsulfonsäuren.

Der vorliegenden Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein verbessertes Papierleimungsmittel mit einem Gehalt an Fettalkyldiketen zur Verfügung zu stellen, das bei der Anwendung als Masse-
35 leimungsmittel eine ausreichende Sofortleimung ergibt und das nicht zu einer Beeinträchtigung der Weiße des Papiers führt und gegenüber den bekannten Mischungen eine verbesserte Scher- und Lagerstabilität aufweist.

40 Die Aufgabe wird erfindungsgemäß gelöst mit Papierleimungsmittelmischungen aus

(A) feinteiligen, wäßrigen Dispersionen von C₁₄- bis C₂₂-Alkyldiketen, die durch Dispergieren der Alkyldiketene in Wasser
45 in Gegenwart von kationischer Stärke erhältlich sind und

(B) feinteiligen, wäßrigen Polymerdispersionen, die ein Leimungsmittel für Papier sind,

wenn der Amylopektingehalt der kationischen Stärke der Komponente (A) mindestens 95 % beträgt. Der Amylopektingehalt der kationischen Stärke beträgt vorzugsweise 98 bis 100 %. Geeignete Stärken dieser Art sind vorzugsweise kationische Wachsmaisstärken.

10 Gegenstand der Erfindung ist außerdem ein Verfahren zur Herstellung von Papierleimungsmittelmischungen durch Mischen von

(A) feinteiligen, wäßrigen Dispersionen von C₁₄- bis C₂₂-Alkyldiketenen, die durch Dispergieren der Alkyldiketene in Wasser
15 in Gegenwart von kationischer Stärke erhältlich sind, mit

(B) feinteiligen, wäßrigen Polymerdispersionen, die ein Leimungsmittel für Papier sind,

20 oder durch Emulgieren von C₁₄- bis C₂₂-Alkyldiketenen in einer Mischung aus wäßrigen Suspensionen von kationischen Stärken von feinteiligen, wäßrigen Polymerdispersionen, die ein Leimungsmittel für Papier sind, bei Temperaturen von mindestens 70°C. Das Verfahren ist dadurch gekennzeichnet, daß der Amylopektingehalt
25 der kationischen Stärken mindestens 95 % beträgt.

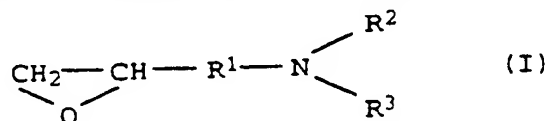
Gegenstand der Erfindung ist außerdem die Verwendung der oben beschriebenen Papierleimungsmittelmischungen als Masse- und Oberflächenleimungsmittel für Papier, Pappe und Karton.

30

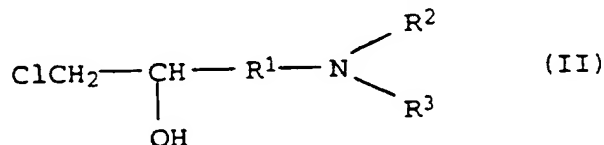
Für die Herstellung der Komponente (A) geht man von C₁₄- bis C₂₂-Alkyldiketenen oder von Mischungen solcher Alkyldiketene aus. Alkyldiketene sind bekannt und im Handel erhältlich. Sie werden beispielsweise aus den entsprechenden Carbonsäurechloriden durch
35 Abspaltung von Chlorwasserstoff mit tertiären Aminen hergestellt. Geeignete Fettalkyldiketene sind beispielsweise Tetradecyldiketen, Hexadecyldiketen, Octadecyldiketen, Alkocyldiketen, Docosyldiketen, Palmyldiketen, Stearyldiketen und Behenyldiketen. Geeignet sind außerdem Diketene mit unterschiedlichen Alkylgruppen,
40 z.B. Stearylalmithyldiketen, Behenylstearyldiketen, Behenyl-oleyldiketen oder Palmithylbehenyldiketen. Vorzugsweise verwendet man Stearyldiketen, Palmithyldiketen, Behenyldiketen oder Mischungen aus Stearyldiketen und Palmithyldiketen oder Mischungen aus Behenyldiketen und Stearyldiketen. Die Diketene
45 sind in Konzentrationen von 5 bis 60, vorzugsweise 10 bis 40 Gew.-% in den wäßrigen Emulsionen enthalten.

Die Alkyldiketene werden in Wasser in Gegenwart von kationischer Stärke emulgiert, die erfindungsgemäß einen Amylopektingehalt von mindestens 95, vorzugsweise 98 bis 100 %, aufweist. Solche Stärken können beispielsweise durch eine Fraktionierung üblicher nativer Stärken oder durch Züchtungsmaßnahmen aus solchen Pflanzen gewonnen werden, die praktisch reine Amylopektinstärke produzieren, vgl. Günther Tegge, Stärke und Stärkederivate, Hamburg, Bers-Verlag 1984, Seiten 157 bis 160. Kationische Stärken mit einem Amylopektingehalt von mindestens 95, vorzugsweise 98 bis 100 Gew.-%, sind auf dem Markt erhältlich. Die Amylopektinstärke haben eine verzweigte Struktur und besitzen einen hohen Polymerisationsgrad. Die Molekulargewichte (Zahlenmittel) betragen beispielsweise 200 Millionen bis 400 Millionen. Für Wachsmaisstärke mit einem Amylopektingehalt von 99 bis 100 % werden in der Literatur durchschnittliche Molmassen (Zahlenmittel) von etwa 320 Millionen angegeben. Gemäß der Erfindung werden kationisierte Stärken eingesetzt, deren Amylopektingehalt mindestens 95 % beträgt. Der Kationisierungsgrad der Stärke wird mit Hilfe des Substitutionsgrades (D.S.) angegeben. Dieser Wert gibt die Anzahl der kationischen Gruppen pro Monosaccharideinheit in der kationischen Stärke wieder. Der Substitutionsgrad (D.S.-Wert) der kationischen Stärken beträgt beispielsweise 0,010 bis 0,150. In den meisten Fällen liegt er unterhalb von 0,045, z.B. weisen die in Betracht kommenden kationischen Stärken vorzugsweise einen Substitutionsgrad (D.S.) von 0,020 bis 0,040 auf.

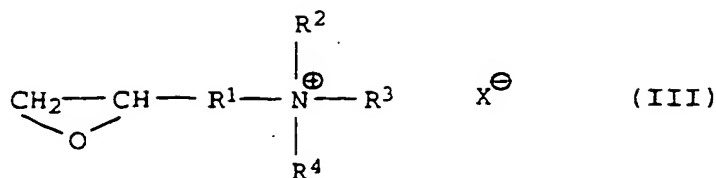
Die Kationisierung der mindestens 95 Gew.-% Amylopektin enthaltenden Stärke erfolgt durch Einführung von Gruppen, die tertiäre oder quaternäre Stickstoffatome enthalten, z.B. durch Umsetzung der in Betracht kommenden Stärken, insbesondere Wachsmaisstärke, mit Dialkylaminoalkylepoxiden der Formel



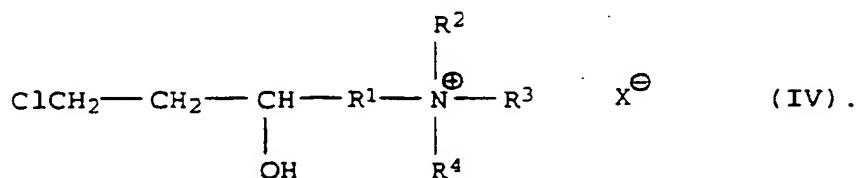
oder mit Dialkylaminoalkylchloriden der Formel



oder vorzugsweise mit epoxidgruppenhaltigen quartären Ammoniumsalzen der Formel



oder der entsprechenden Halogenhydrine der Formel



In den Formeln I bis IV stehen die Substituenten R², R³ und R⁴ für Alkyl, Aryl, Aralkyl oder Wasserstoff, R¹ bedeutet eine Alkylengruppe, z.B. C₁-C₆-Alkylen. Beispiele für solche Verbindungen sind 3-Chlor-2-Hydroxypropyltrimethylammoniumchlorid oder Glycidyltrimethylammoniumchlorid.

Außer der bevorzugt in Betracht kommenden Wachsmaisstärke eignen sich Wachskartoffelstärke, Wachswizenstärke oder Mischungen aus den genannten Stärken in jeweils kationisierter Form.

Die kationischen Stärken mit Amylopektiningehalten von mindestens 95 % sind zu 0,5 bis 5, vorzugsweise 1 bis 3 Gew.-% in der wäßrigen Alkyldiketen-Dispersion enthalten. Üblicherweise werden die feinteiligen, wäßrigen Dispersionen der Komponente (A) in der Weise hergestellt, daß man zunächst die mindestens 95 % Amylopektin enthaltenden Stärken in eine in Wasser lösliche Form überführt. Dies kann beispielsweise mit Hilfe eines oxidativen oder hydrolytischen Abbaus in Gegenwart von Säuren oder durch bloßes Erhitzen der kationischen Stärken erfolgen. Das Aufschließen der Stärke wird bevorzugt in einem Jet-Kocher bei Temperaturen in dem Bereich von 100 bis 150°C vorgenommen. In der so erhältlichen wäßrigen Lösung der kationischen Stärke mit einem Mindestgehalt an Amylopektin von mindestens 95 Gew.-% dispergiert man dann mindestens ein C₁₄- bis C₂₂-Alkyldiketen bei Temperaturen oberhalb von 70°C, z.B. in dem Bereich von 70 bis 85°C. Die Alkyldiketen-Dispersion wird dann abgekühlt, so daß die Alkyldiketene in fester Form vorliegen. Man erhält feinteilige wäßrige Alkyldiketen-Dispersionen mit einem mittleren Teilchendurchmesser von beispielsweise 0,5 bis 2,5, vorzugsweise 0,8 bis 1,5 µm. Das Dispergieren der Alkyldiketene in Wasser kann gegebenenfalls zusätzlich in Gegenwart von Ligninsulfonsäure, Kondensaten aus Formaldehyd

und Naphthalinsulfonsäuren, Styrolsulfonsäuregruppen enthaltenden Polymeren oder den Alkalimetall- und/oder Ammoniumsalzen der genannten Sulfonsäuregruppen enthaltenden Verbindungen erfolgen. Diese Stoffe wirken als Dispergiermittel und stabilisieren die entstehenden Alkyldiketen-Dispersionen. Falls diese Dispergiermittel bei der Herstellung der Alkyldiketen-Dispersionen eingesetzt werden, betragen die eingesetzte Mengen beispielsweise 0,01 bis 1, vorzugsweise 0,02 bis 0,2 Gew.-%, bezogen auf die Alkyldiketen-Dispersion.

10

Bei der Herstellung der Alkyldiketen-Emulsionen kann man außer den kationischen Wachsstärken gegebenenfalls noch andere übliche Schutzkolloide mitverwenden, die bei der Herstellung von Alkyldiketen-Emulsionen bisher verwendet worden sind, z.B. wasserlösliche Celluloseether, Polyacrylamide, Polyvinylalkohole, Polyvinylpyrrolidone, Polyamide, Polyamidoamine sowie Mischungen der genannten Verbindungen. Die Komponente (A) kann gegebenenfalls weitere Stoffe enthalten, die in Alkyldiketen-Dispersionen üblich sind, z.B. C₁- bis C₁₀-Carbonsäuren, z.B. Ameisensäure, Essigsäure oder Propionsäure. Die Säuren werden, falls sie in den Alkyldiketen-Dispersionen enthalten sind, in Mengen von 0,01 bis 1 Gew.-% eingesetzt. Die Alkyldiketen-Dispersionen können gegebenenfalls noch übliche Biozide enthalten, die in Mengen bis zu 1 Gew.-% angewendet werden können.

25

Die Komponente (B) der erfindungsgemäßen Papierleimungsmittelmischungen besteht aus feinteiligen, wäßrigen Polymerdispersionen, die ein Leimungsmittel für Papier sind. Solche Polymerdispersionen sind beispielsweise aus der EP-B-0 051 144, der EP-B-0 257 412, der EP-B-0 276 770, der EP-B-0 058 313 und der EP-B-0 150 003 bekannt. Solche als Papierleimungsmittel wirkenden Polymerdispersionen sind beispielsweise dadurch erhältlich, daß man 1 bis 32 Gew.-Teile einer Mischung aus

35 (a) Styrol, Acrylnitril und/oder Methacrylnitril,

(b) Acrylsäure- und/oder Methacrylsäureester von C₁- bis C₁₈-Alkoholen und/oder Vinylester von gesättigtem C₂- bis C₄-Carbonsäuren und gegebenenfalls

40

(c) anderen monoethylenisch ungesättigten copolymerisierbaren Monomeren

in wäßriger Lösung in Gegenwart von 1 Gew.-Teil eines Lösungscopolymerisats aus

45

- (1) Di-C₁- bis C₄-Alkylamino-C₂- bis C₄-Alkyl(meth)acrylaten, die gegebenenfalls protoniert oder quaterniert sein können,
- (2) nichtionischen, hydrophoben, ethylenisch ungesättigten Monomeren, bei diesen Monomeren, wenn sie für sich alleine polymerisiert werden, hydrophobe Polymerisate bilden und gegebenenfalls
- (3) monoethylenisch ungesättigten C₃- bis C₅-Carbonsäuren oder ihren Anhydriden, wobei das Molverhältnis von (1) : (2) : (3) = 1 : 2,5 bis 10 : 0 bis 1,5 beträgt, copolymerisiert.

Man stellt zunächst ein Lösungscopolymerisat her, in dem man die Monomeren der Gruppen (1) und (2) sowie ggf. (3) in einem mit Wasser mischbaren organischen Lösemittel copolymerisiert. Geeignete Lösemittel sind beispielsweise C₁- bis C₃-Carbonsäuren, wie Ameisensäure, Essigsäure und Propionsäure oder C₁- bis C₄-Alkohole, wie Methanol, Ethanol, n-Propanol oder Isopropanol und Ketone wie Aceton. Als Monomere der Gruppe (1) verwendet man vorzugsweise Dimethylaminoethylacrylat, Dimethylaminoethylmethacrylat, Dimethylaminopropylmethacrylat und Dimethylaminopropylacrylat. Die Monomeren der Gruppe (1) werden vorzugsweise in protonierter oder in quaternierter Form eingesetzt. Geeignete Quaternierungsmittel sind beispielsweise Methylchlorid, Dimethylsulfat oder Benzylchlorid.

Als Monomere der Gruppe (2) verwendet man nichtionische, hydrophobe, ethylenisch ungesättigte Verbindungen, die, wenn sie für sich allein polymerisiert werden, hydrophobe Polymerisate bilden. Hierzu gehören beispielsweise Styrol, Methylstyrol, C₁- bis C₁₈-Alkylester von Acrylsäure oder Methacrylsäure, beispielsweise Methylacrylat, Ethylacrylat, N-Propylacrylat, Isopropylacrylat, n-Butylacrylat, tert.-Butylacrylat und Isobutylacrylat sowie Isobutylmethacrylat, n-Butylmethacrylat und tert.-Butylmethacrylat. Außerdem eignen sich Acrylnitril, Methacrylnitril, Vinylacetat, Vinylpropionat und Vinylbutyrat. Man kann auch Mischungen der Monomeren der Gruppe 2 bei der Copolymerisation einsetzen, z.B. Mischungen aus Styrol und Isobutylacrylat. Die als Emulgator dienenden Lösungscopolymerisate können ggf. noch Monomeren der Gruppe (3) einpolymerisiert enthalten, z.B. monoethylenisch ungesättigte C₃- bis C₅-Carbonsäuren oder ihre Anhydride, z.B. Acrylsäure, Methacrylsäure, Itakonsäure, Maleinsäure, Maleinsäureanhydrid oder Itakonsäureanhydrid. Das Molverhältnis von (1) : (2) : (3) beträgt 1 : 2,5 bis 10 : 0 bis 1,5. Die so erhaltenen Copolymerisatlösungen werden mit Wasser verdünnt und dienen in dieser Form als Schutzkolloid für die Polymerisation der obenangegebenen Monomermischungen aus den Komponenten (a) und (b)

und gegebenenfalls (c). Als Monomere der Gruppe (a) kommen Styrol, Acrylnitril, Methacrylnitril oder Mischungen aus Styrol und Acrylnitril oder aus Styrol und Methacrylnitril in Betracht. Als Monomere der Gruppe (b) verwendet man Acrylsäure- und/oder Methacrylsäureester von C₁- bis C₁₈-Alkoholen und/oder Vinylester von gesättigten C₂- bis C₄-Carbonsäuren. Diese Gruppe von Monomeren entspricht den Monomeren der Gruppe (2), die oben bereits beschrieben wurde. Vorzugsweise verwendet man als Monomer der Gruppe (b) Acrylsäurebutylester und Methacrylsäurebutylester, z.B. Acrylsäureisobutylacrylat, Acrylsäure-n-butylacrylat und Methacrylsäureisobutylacrylat. Monomere der Gruppe (c) sind beispielsweise C₃- bis C₅-monoethylenisch ungesättigte Carbonsäuren, Acrylamidomethylpropansulfonsäure, Natriumvinylsulfonat, Vinylimidazol, N-Vinylformamid, Acrylamid, Methacrylamid und N-Vinylimidazolin. Pro 1 Gew.-Teil des Copolymerisates verwendet man 1 bis 32 Gew.-Teile einer Monomermischung aus den Komponenten (a) bis (c). Die Monomeren der Komponenten (a) und (b) können dabei in einem beliebigen Verhältnis copolymerisiert werden, z.B. im Molverhältnis 0,1 : 1 bis 1 : 0,1.

20

Die Monomeren der Gruppe (c) werden im Bedarfsfalls zur Modifizierung der Eigenschaften der Copolymerisate verwendet.

Vorzugsweise werden die als Leimungsmittel für Papier beschriebenen feinteiligen, wäßrigen Dispersionen eingesetzt, die aus der EP-0 257 412 und der EP-B-0 276 770 bekannt sind. Diese Dispersionen werden durch Copolymerisieren von

(a) 20 bis 65 Gew.-% Styrol, Acrylnitril und/oder Methacrylnitril,

30

(b) 80 bis 35 Gew.-% Acrylsäure- und/oder Methacrylsäureestern von einwertigen gesättigten C₃- bis C₈-Alkoholen und

(c) 0 bis 10 Gew.-% anderen monoethylenisch ungesättigten copolymerisierbaren Monomeren

in Gegenwart von Radikale bildenden Initiatoren nach Art einer Emulsionspolymerisation in einer wäßrigen Lösung einer abgebauten Stärke als Schutzkolloid hergestellt. Die abgebaute Stärke hat vorzugsweise Viskositäten $\eta_i = 0,04$ bis $0,50$ dl/g. Diese Stärken sind einem oxidativen, thermischen, azidolytischen oder einem enzymatischen Abbau unterworfen worden. Für diesen Abbau können sämtliche nativen Stärken eingesetzt werden, z.B. Stärken aus Kartoffeln, Weizen, Reis, Tapioka und Mais sowie Stärken mit Amylopektingehalten von mindestens 95, vorzugsweise 98 bis 100 Gew.-%, z.B. Wachsmaisstärke, Wachskartoffelstärke, Wachswei-

40

45

zenstärke oder Mischungen der genannten Stärken. Außerdem sind chemisch modifizierte Stärken einsetzbar, wie Hydroxyethyl-, Hydroxypropyl- oder quaternisierter Aminoalkylgruppen enthaltende Stärken mit Viskositäten in dem obenangegebenen Bereich. Besonders geeignet sind oxidativ abgebaute Kartoffelstärken, kationisierte, abgebaute Kartoffelstärken oder Hydroxyethylstärke. Die Mischung aus leimend wirkender Copolymerisatdispersion und einer nicht aufgeschlossenen Stärke wird vorzugsweise mindestens 10 Minuten bei 85°C gerührt. Dadurch wird die Stärke aufgeschlossen.

10

Die abgebauten Stärken wirken als Emulgatoren bei der Copolymerisation der Monomeren (a) bis (c) in wässrigem Medium nach Art einer Emulsionspolymerisation. Die Monomeren werden in einer wässrigen Lösung copolymerisiert, die 1 bis 21, vorzugsweise 3 bis

15 15 Gew.-% abgebaute Stärke enthält. In 100 Gew.-Teilen einer solchen Lösung polymerisiert man üblicherweise 10 bis 140, vorzugsweise 40 bis 100 Gew.-Teile der Monomermischung aus (a) und (b) und ggf. (c). Der Durchmesser der dispergierten Polymerteilchen beträgt 50 bis 350, vorzugsweise 100 bis 250 nm. Als Monomer der

20 Gruppe (b) kommen außerdem noch Vinylester von C₂- bis C₄-gesättigten Carbonsäuren in Betracht. Geeignete Monomere der Gruppe (c) sind beispielsweise Acrylamid, Methacrylamid, Stearylacrylat, Stearylmethacrylat, Palmitylacrylat, Acrylsäure, Methacrylsäure, Maleinsäure, Maleinsäureanhydrid, Itakonsäure,

25 Vinylsulfonsäure, Acrylamidopropansulfonsäure und Acrylsäure- und Methacrylsäureester von Aminoalkoholen, z.B. Dimethylaminoethylacrylat, Dimethylaminoethylmethacrylat, Dimethylaminopropylacrylat und Dimethylaminomethacrylat.

30 Die erfindungsgemäßen Papierleimungsmittelmischungen werden nach bekannten Verfahren hergestellt, vgl. DE-A-32 35 529 und WO-A-94/05855. Man geht hierbei beispielsweise so vor, daß man

(A) feinteilige, wässrige Dispersionen von C₁₄- bis C₂₂-Alkyldiketenen, die durch Dispergieren der Alkyldiketene in Wasser in

35 Gegenwart von kationischer Stärke mit einem Amylopekttingehalt von mindestens 95 % erhältlich sind, mit (B) feinteiligen, wässrigen Polymerdispersionen, die ein Leimungsmittel für Papier sind, miteinander mischt oder C₁₄- bis C₂₂-Alkyldiketene in einer Mischung aus wässrigen Lösungen von kationischen Stärken mit einem Amylo-

40 pekttingehalt von mindestens 95 %, wobei die Stärken in eine wasserlösliche Form überführt worden sind und feinteiligen, wässrigen Polymerdispersionen, die ein Leimungsmittel für Papier sind, bei Temperaturen von mindestens 70°C emulgiert. Das Emulgieren erfolgt hier vorzugsweise unter Einwirkung hoher Scherkräfte, z.B. in so-

45 genannten Homogenisatoren. Die entstehenden Emulsionen werden vorzugsweise rasch auf Raumtemperatur abgekühlt. Die so anfallenden Dispersionen von Papierleimungsmittelmischungen haben einen

pH-Wert im Bereich von 2 bis 4, vorzugsweise liegt der pH-Wert bei 3. Die Papierleimungsmittelmischungen können auch in der Weise hergestellt werden, daß man die Komponenten (A) und (B) mischt, z.B. in einem Rührkessel und diese Mischung gegebenenfalls unter Einwirkung hoher Scherkräfte bei Temperaturen von beispielsweise 20 bis 70°C homogenisiert. Die erfindungsgemäßen Papierleimungsmittelmischungen enthalten beispielsweise 1 bis 55, vorzugsweise 10 bis 30 Gew.-% an Alkyldiketenen und 1 bis 60, vorzugsweise 3 bis 25 Gew.-% an feinteiligen Polymerdispersionen, jeweils bezogen auf die Feststoffe.

Zur Herstellung der erfindungsgemäßen Papierleimungsmittelmischungen verwendet man beispielsweise auf 1 Gew.-Teil (Diketen) der Komponente (A) 0,1 bis 1,2, vorzugsweise 0,3 bis 0,9 Gew.-
15 Teile Polymerdispersion der der Komponente (B), bezogen auf die Feststoffe. Man kann beispielsweise eine einzige feinteilige wäßrige Polymerdispersion oder eine Mischung von 2 oder mehreren Polymerdispersionen einsetzen, die jeweils ein Leimungsmittel für Papier sind. Der Teilchendurchmesser der feinteiligen wäßrigen
20 Polymerdispersionen beträgt beispielsweise 50 bis 400, vorzugsweise 100 bis 250 nm. Die erfindungsgemäßen Leimungsmittelmischungen sind lagerstabil, d.h., sie neigen nicht zum Entmischen und werden auch nicht fest. Sie haben darüber hinaus eine sehr niedrige Viskosität (beispielsweise nach einer Lagerung von
25 90 Tagen bei Raumtemperatur liegen die Viskositäten unterhalb von 100 mPas, gemessen in einem Brookfield-Viskosimeter bei 100 U/min, und einer Temperatur von 25°C mit Spindel Nr. 1) und zeichnen sich außerdem durch eine hohe Stabilität gegenüber der Einwirkung von Scherkräften aus, wie sie beispielsweise beim Pumpen auftreten. Die Leimungsmittelmischungen werden als Masse- und
30 Oberflächenleimungsmittel für Papier, Pappe und Karton verwendet. Bevorzugt ist die Anwendung als Masseleimungsmittel bei der Herstellung von Papier.

35 Die Prozentangaben in den Beispielen bedeuten Gew.-%, die Teile sind Gew.-Teile.

Beispiele

Polymerdispersion 1

- 5 In einem 1 l Vierhalskolben, der mit Rührer, Rückflußkühler, Dosiervorrichtung und einer Einrichtung zum Arbeiten unter Stickstoffatmosphäre ausgestattet ist, werden 34,0 g Stärke A sowie 8,4 g Stärke B in 148 g Wasser suspendiert und unter Rühren auf 85°C erhitzt.
- 10 Stärke A ist eine abgebaute kationische Kartoffelstärke mit einer Viskosität η_i von 0,47 dl/g, einem Substitutionsgrad von 0,015-COOH- und 0,027 N Mol/Mol Glucoseeinheiten und einem Feststoffgehalt von 83 %.
- 15 Stärke B ist eine abgebaute, kationische Kartoffelstärke mit einer Viskosität η_i von 1,16, einem Substitutionsgrad von 0,07 N Mol/Mol Glucoseeinheiten und einem Feststoffgehalt von 83 %.
- 20 Nach 30 Minuten bei 85°C werden 2,6 g einer wäßrigen 10%igen Calciumacetatlösung und 10 g einer 1%igen Enzymlösung (α -Amylase A) zugefügt. Nach weiteren 20 Minuten bei 85°C wird der enzymatische Stärkeabbau durch Zugabe von 1,5 g Eisessig abgestoppt. Anschließend werden 16,5 g einer 1%igen Eisen(II)sulfatlösung und 1,75 g
- 25 30%iges Wasserstoffperoxid zugesetzt. Nach 20 Minuten ist das Wasserstoffperoxid zersetzt und der oxidative Stärkeabbau beendet. Die Intrinsic-Viskosität der Stärkemischung beträgt dann 0,08 dl/g. Dann gibt man 1,8 g 30%iges Wasserstoffperoxid zu und beginnt sofort damit, eine Emulsion, die aus 93,7 g Acrylnitril,
- 30 76,4 g n-Butylacrylat und einer Lösung von 0,2 g Na-C₁₄-alkylsulfonat in 50 g Wasser besteht, gleichmäßig innerhalb von 1 Stunde sowie gleichzeitig separat davon 50 g einer 3,12 %igen Wasserstoffperoxidlösung innerhalb von 1,75 Stunden zuzufügen. Während dieser Zeit und noch 60 Minuten nach dem Ende der Monomerdosie-
- 35 rung wird die Temperatur des Reaktionsgemisches auf 85°C gehalten. Man erhält eine Dispersion mit einem Feststoffgehalt von 41,0 % und einem Teilchendurchmesser (ohne Stärkehülle) von 100 - 150 nm. Die Dispersion wird durch Zugabe von Wasser auf einen Feststoffgehalt von 33 % verdünnt.

40

Polymerdispersion 2

- Eine Mischung aus 20 Teilen (1,92 Mol) Styrol, 7 Teilen (0,41 Mol) Dimethylaminopropylmethacrylamid, 3,5 Teilen
- 45 (0,486 Mol) Acrylsäure und 10 Teilen Essigsäure wurde innerhalb von 1 Stunde mit Hilfe einer Pumpe in einen auf 90°C erhitzten Kessel gepumpt. Gleichzeitig und ebenfalls innerhalb 1 Stunde

fügte man mit Hilfe einer anderen Dosiervorrichtung 2 Teile Azoisobuttersäuredinitril und 10 Teile Essigsäure zu. Das Gemisch wurde 30 min auf eine Temperatur von 90°C erhitzt und danach in 180 Teilen Wasser gelöst. Dann setzte man 0,01 Teile Eisensulfat zu und polymerisierte bei einer Temperatur von 85°C darin eine Mischung von 32 Teilen Styrol und 32 Teilen Isobutylacrylat. Separat davon gab man 33 Teile einer 6%igen Wasserstoffperoxidlösung kontinuierlich innerhalb von 2 Stunden zum Vorpolymerisat zu. Nach 1stündiger Nachpolymerisation bei einer Temperatur von 85°C resultierte eine feinteilige Dispersion mit einem Feststoffgehalt von 31,4 % und einem Teilchendurchmesser von 150 - 250 nm. Die Dispersion wird durch Zugabe von Wasser auf einen Feststoffgehalt von 20 % verdünnt.

15 Beispiel 1

Man stellt eine 2,80 %ige wäßrige Lösung einer handelsüblichen kationischen Wachsmaisstärke (D.S. 0,03, Amylopektingehalt > 98 %) her, indem man die erforderliche Stärkemenge in Wasser suspendiert und die Suspension 15 Minuten bei einer Temperatur von 95°C rührt. Zu 85 Teilen der so erhältlichen Stärkelösung fügt man bei einer Temperatur von 85°C 15 Teile der Polymerdispersion 1 zu. Die Mischung wird 10 Minuten gerührt.

Zu 84 Teile der oben beschriebenen Mischung aus Wachsmaisstärke und Polymerdispersion 1 gibt man 16 Teile einer C₁₆/C₁₈-Alkyldiketen-Schmelze und behandelt die Mischung kurz mit einem Ultraturrax. Diese Mischung wird anschließend zweimal bei 150 bar in einem Intensivmischer homogenisiert. Die Emulsion wird dann rasch auf Raumtemperatur abgekühlt. Die Eigenschaften der Leimungsmitteldispersion sind in Tabelle 1 angegeben.

Beispiel 2

Man stellt eine 3,66 %ige wäßrige Lösung einer handelsüblichen kationischen Wachsmaisstärke (D.S. 0,03, Amylopektingehalt > 98 %) her, indem man die erforderliche Menge an Stärke in Wasser suspendiert und die Suspension im Jet-Kocher bei einer Temperatur von 125°C aufschließt. Zu 65 Teilen der so erhältlichen Stärkelösung fügt man bei einer Temperatur von 85°C 35 Teile der Polymerdispersion 2 zu. Die Mischung wird anschließend 10 Min. gerührt.

84 Teile der oben beschriebenen Mischung aus der wäßrigen Lösung der aufgeschlossenen kationischen Stärke und der Polymerdispersion 2 gibt man 16 Teile einer C₁₆/C₁₈-Alkyldiketen-Schmelze und behandelt die Mischung kurz mit einem Ultraturrax. Diese

Mischung wird dann zweimal in einem Homogenisator bei 150 bar behandelt und danach rasch auf Raumtemperatur abgekühlt. Die Eigenschaften der Papierleimungsmittelmischung sind in Tabelle 1 angegeben.

5

Beispiel 3

Man stellt eine 4,17 %ige wäßrige Lösung einer handelsüblichen kationischen Wachsmaisstärke (D.S. 0,04, Amylopektingehalt 10 > 98 %) her, in dem man die Stärke zunächst in Wasser suspendiert und in einem Jet-Kocher bei einer Temperatur von 125°C aufschließt. Zu der Stärkelösung fügt man dann 0,1 Teile des Natriumsalzes einer Ligninsulfonsäure und anschließend 20 Teile einer C₁₆/C₁₈-Alkyldiketenschmelze zu und behandelt die Mischung 15 mit einem Ultraturrax. Die zunächst grobteilige Suspension wird zweimal durch einen Homogenisator bei einer Temperatur von 85°C und einem Druck von 150 bar durchgesetzt und anschließend rasch auf Raumtemperatur abgekühlt.

20 90 Teile der oben beschriebenen Alkyldiketendispersion werden dann mit 10 Teilen der Polymerdispersion 1 unter Rühren miteinander vermischt und zweimal in einem Homogenisator unter einem Druck von 150 bar behandelt. Die Eigenschaften der Papierleimungsmittelmischung sind in Tabelle 1 angegeben.

25

Beispiel 4

Eine handelsübliche kationische Wachsmaisstärke (D.S. 0,04, Amylopektingehalt 100 %) wird in einer solchen Menge in Wasser eingetragen, daß eine 4,17 %ige wäßrige Suspension entsteht. Diese 30 Suspension wird dann in einem Jet-Kocher bei einer Temperatur von 125°C aufgeschlossen, so daß eine wäßrige Stärkelösung anfällt, zu der man 0,15 Teile des Natriumsalzes einer Ligninsulfonsäure und danach 25 Teile einer C₁₆/C₁₈-Alkyldiketenschmelze zufügt. Die 35 Mischung wird zunächst mit einem Ultraturrax und danach zweimal in einem Homogenisator unter einem Druck von 150 bar und einer Temperatur von 85°C behandelt und anschließend rasch auf Raumtemperatur abgekühlt.

40 Zu 70 Teilen der oben beschriebenen Alkyldiketenemulsion fügt man 30 Teile Polymerdispersion 2 zu und homogenisiert die entstehende Mischung zweimal in einem Homogenisator bei einem Druck von 150 bar. Die Eigenschaften der so erhältlichen Papierleimungsmittelmischung sind in Tabelle 1 angegeben.

45

Vergleichsbeispiel 1

Man stellt zunächst eine 5,13 %ige wäßrige Suspension einer handelsüblichen kationischen Stärke (D.S. 0,02, Amylopektingehalt 70 %) her, gab zu 50 Teilen dieser Suspension 50 Teile der Polymerdispersion 1 zu und schloß die Stärke durch 10-minütiges Erhitzen in der Mischung mit der Polymerdispersion 1 auf eine Temperatur von 85°C auf.

- 10 Zu 78 Teilen der Mischung aus der aufgeschlossenen Stärke und der Polymerdispersion 1 gab man eine auf 90°C erhitzte Schmelze aus 20 Teilen Stearyldiketen und 2 Teilen Stearinsäureoleylester und homogenisierte die Mischung anschließend wie in Beispiel 1 beschrieben. Man erhielt eine stabile, 20-%ige wäßrige Stearyldiketenemulsion, die außer Stearyldiketen 2 % Stärke, 2 % Stearinsäureoleylester als Stabilisator und 12,9 % der Polymerdispersion 1 enthielt. Die Eigenschaften der Dispersion sind in Tabelle 1 angegeben.

20 Vergleichsbeispiel 2

- Beispiel 1 wurde mit den Änderungen wiederholt, daß man eine 5,13 %ige wäßrige Suspension einer handelsüblichen kationischen Stärke (Substitutionsgrad 0,02, Amylopektingehalt 75 %) herstellte, mit 50 Teilen der Polymerdispersion 2 mischte und die Stärke durch Erhitzen der Mischung auf 85°C für insgesamt 10 Minuten aufschloß. Zu 78 Teilen der so erhaltenen Mischung aus aufgeschlossener Stärke und Polymerdispersion 2 gab man dann eine auf 90°C erhitzte Schmelze aus 20 Teilen Stearyldiketen und 2 Teilen Stearinsäureoleylester und emulgierte die Schmelze darin wie in Beispiel 1 angegeben. Die Eigenschaften der Leimungsmittelmischung sind in Tabelle 1 angegeben.

35

40

45

Tabelle 1

Bei- spiel	Viskosität nach Her- stellung [mPas]	Viskosität nach 3 Monaten [mPas]	mittl. Teilchen- größen- verteilung [µm]	End- leimung (Cobb)	Stabilität bei Lagerung (3 Mon.)
1	14,0	16,1	1,21	25	stabil
2	22,8	32,8	1,65	27	stabil
3	13,9	45,3	2,05	30	stabil
4	30,8	43,7	2,62	30	stabil
Vgl. Bsp.1	39,2	135	2,20	27	Phasen- trennung
Vgl. Bsp.2	27,1	236	2,45	27	Phasen- trennung

Die Scherstabilität der in den Beispielen und Vergleichs-
beispielen beschriebenen Leimungsmittelmischungen wurde bestimmt,
in dem man die Mischungen mit Hilfe einer Kreiselpumpe durch ein
400 µm-Filter pumpte. Man verwendete jeweils 500 ml der Papierlei-
mungsmittelmischung und hielt die Temperatur der Mischung während
des Tests auf 25°C. In Tabelle 2 sind jeweils die Zeiten angege-
ben, nach der der Filter verstopfte bzw. der Versuch abgebrochen
wurde.

Tabelle 2: Test für die Scherstabilität (Pumpentest)

Leimungsmittel- mischung gemäß Beispiel	Abbruch nach [min]	Bemerkungen
1	60	Filter frei
2	55	Filter verstopft
3	60	Filter frei
4	44	Filter verstopft
Vergl.Bsp. 1	15	Filter verstopft
Vergl.Bsp. 2	23	Filter verstopft

Patentansprüche

1. Papierleimungsmittelmischungen aus

5

(A) feinteiligen, wäßrigen Dispersionen von C₁₄- bis C₂₂-Alkyldiketenen, die durch Dispergieren der Alkyldiketene in Wasser in Gegenwart von kationischer Stärke erhältlich sind, und

10

(B) feinteiligen, wäßrigen Polymerdispersionen, die ein Leimungsmittel für Papier sind,

15

dadurch gekennzeichnet, daß der Amylopektingehalt der kationischen Stärke der Komponente (A) mindestens 95 % beträgt.

2. Papierleimungsmittelmischungen nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Amylopektingehalt der kationischen Stärke 98 bis 100 % beträgt.

20

3. Papierleimungsmittelmischungen nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die kationische Stärke eine kationische Wachsmaisstärke ist.

25

4. Papierleimungsmittelmischungen nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß bei der Herstellung der Komponente (A) das Dispergieren der Alkyldiketene in Wasser zusätzlich in Gegenwart von Ligninsulfonsäure, Kondensaten aus Formaldehyd und Naphthalinsulfonsäuren, Styrolsulfonsäuregruppen enthaltenden Polymeren oder den Alkalimetall- und/oder Ammoniumsalzen der genannten Sulfonsäuregruppen enthaltenden Verbindungen erfolgt.

30

5. Verfahren zur Herstellung von Papierleimungsmittelmischungen durch Mischen von

35

(A) feinteiligen, wäßrigen Dispersionen von C₁₄- bis C₂₂-Alkyldiketenen, die durch Dispergieren der Alkyldiketene in Wasser in Gegenwart von kationischer Stärke erhältlich sind, mit

40

(B) feinteiligen, wäßrigen Polymerdispersionen, die ein Leimungsmittel für Papier sind,

45

oder durch Emulgieren von C₁₄- bis C₂₂-Alkyldiketenen in einer Mischung aus wäßrigen Suspensionen von kationischen Stärken und feinteiligen, wäßrigen Polymerdispersionen, die ein Lei-

Leimungsmittel für Papier sind, bei Temperaturen von mindestens 70°C, dadurch gekennzeichnet, daß der Amylopektingehalt der kationischen Stärken mindestens 95 % beträgt.

- 5 6. Verfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß der Amylopektingehalt der kationischen Stärken 98 bis 100 % beträgt.
7. Verfahren nach Anspruch 5 oder 6, dadurch gekennzeichnet, daß man als Stärken kationische Wachsmaisstärken einsetzt.
8. Verfahren nach einem der Ansprüche 5 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß der Substitutionsgrad (D.S.) der kationischen Stärken 0,010 bis 0,150 beträgt.
9. Verfahren nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß der Substitutionsgrad (D.S.) der kationischen Stärken unterhalb von 0,045 liegt.
- 10 10. Verfahren nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß der Substitutionsgrad (D.S.) der kationischen Stärken 0,020 bis 0,040 beträgt.
11. Verwendung der Papierleimungsmittelmischungen nach den Ansprüchen 1 bis 4 als Masse- und Oberflächenleimungsmittel für Papier, Pappe und Karton.

30

35

40

45

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

 Inter Application No
 PCT/EP 96/01315

 A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
 IPC 6 D21H21/16 D21H17/72 //D21H17:17,D21H17:29

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 6 D21H

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	WO,A,94 05855 (BASF AG) 17 March 1994 cited in the application see the whole document ---	1-11
Y	EP,A,0 353 212 (GRACE W R & CO) 31 January 1990 cited in the application see the whole document -----	1-11

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

29 May 1996

Date of mailing of the international search report

07.06.96

Name and mailing address of the ISA

 European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
 NL - 2280 HV Rijswijk
 Tel. (+ 31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
 Fax (+ 31-70) 340-3016

Authorized officer

Songy, O

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 1315

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date	
WO-A-9405855	17-03-94	DE-A-	4229142	03-03-94
		AU-B-	4951693	29-03-94
		EP-A-	0658228	21-06-95
		FI-A-	933829	02-03-94
		NO-A-	933099	02-03-94
		US-A-	5498648	12-03-96

EP-A-0353212	31-01-90	SE-B-	461404	12-02-90
		AT-B-	396131	25-06-93
		AU-B-	599539	19-07-90
		AU-B-	3656089	04-01-90
		BE-A-	1001708	13-02-90
		CA-A-	1325315	21-12-93
		DE-A,C	3920356	28-12-89
		ES-T-	2044222	01-01-94
		FI-B-	95825	15-12-95
		FR-A-	2633304	29-12-89
		GB-A,B	2221228	31-01-90
		JP-C-	1749322	08-04-93
		JP-A-	2041496	09-02-90
		JP-B-	4037200	18-06-92
		PL-B-	162951	31-01-94
		PL-B-	163115	28-02-94
		SE-A-	8802355	23-12-89
		US-A-	4964915	23-10-90

INTERNATIONALES RECHERCHENBERICHT

Intr. Aktenzeichen
PCT/EP 96/01315

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 6 D21H21/16 D21H17/72 //D21H17:17,D21H17:29

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
IPK 6 D21H

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehorende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
Y	WO,A,94 05855 (BASF AG) 17.März 1994 in der Anmeldung erwähnt siehe das ganze Dokument ---	1-11
Y	EP,A,0 353 212 (GRACE W R & CO) 31.Januar 1990 in der Anmeldung erwähnt siehe das ganze Dokument -----	1-11

☐ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

- *A* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
- *E* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
- *L* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
- *O* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
- *P* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden

Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

Z Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

29.Mai 1996

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

07.06.96

Name und Postanschrift der Internationale Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+ 31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax (+ 31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Songy, 0

BEST AVAILABLE COPY

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zu dieser Patentfamilie gehören

Internationales Abkürzungszeichen

PCT/EP 91/01315

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung	
WO-A-9405855	17-03-94	DE-A-	4229142	03-03-94
		AU-B-	4951693	29-03-94
		EP-A-	0658228	21-06-95
		FI-A-	933829	02-03-94
		NO-A-	933099	02-03-94
		US-A-	5498648	12-03-96

EP-A-0353212	31-01-90	SE-B-	461404	12-02-90
		AT-B-	396131	25-06-93
		AU-B-	599539	19-07-90
		AU-B-	3656089	04-01-90
		BE-A-	1001708	13-02-90
		CA-A-	1325315	21-12-93
		DE-A, C	3920356	28-12-89
		ES-T-	2044222	01-01-94
		FI-B-	95825	15-12-95
		FR-A-	2633304	29-12-89
		GB-A, B	2221228	31-01-90
		JP-C-	1749322	08-04-93
		JP-A-	2041496	09-02-90
		JP-B-	4037200	18-06-92
		PL-B-	162951	31-01-94
		PL-B-	163115	28-02-94
		SE-A-	8802355	23-12-89
		US-A-	4964915	23-10-90

THIS PAGE BLANK (USPTO)